

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-94569

(P2000-94569A)

(43) 公開日 平成12年4月4日 (2000. 4. 4)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
B 3 2 B	9/00	B 3 2 B 9/00	A 4 F 1 0 0
C 2 3 C	16/40	C 2 3 C 16/40	4 K 0 3 0
H 0 5 K	9/00	H 0 5 K 9/00	V 5 E 3 2 1
			T
			W
審査請求 未請求 請求項の数16 F D (全 9 頁)			

(21) 出願番号 特願平10-285888

(22) 出願日 平成10年9月24日 (1998. 9. 24)

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(71) 出願人 596148054

斎藤 秀俊

新潟県長岡市深沢町1769番地1

(72) 発明者 斎藤 秀俊

新潟県長岡市深沢町1769-1

(72) 発明者 木下 秀雄

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(74) 代理人 100068238

弁理士 清水 猛 (外3名)

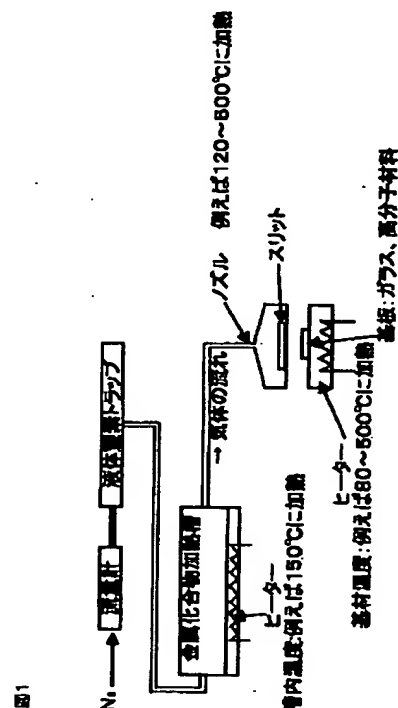
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 防汚・電磁波シールド積層品及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 密着性、長期耐久性等実用性能に優れた防汚機能及び電磁波シールド機能を備えた防汚・電磁波シールド積層品及びその製造方法を提供することである。

【解決手段】 最外層は光触媒活性を有する無機薄膜層であり、基材と最外層の光触媒活性を有する無機薄膜層との間に少なくとも一層の導電性無機薄膜層を設けることを特徴とする防汚・電磁波シールド積層品である。又、この積層品は、好ましくは、揮発若しくは昇華性を有し、且つ化学反応により導電性の金属酸化物を形成する一種あるいは複数の金属化合物を、基材上に放出し、少なくとも一層の導電性金属酸化物薄膜層を形成させ、更に最外層に光触媒活性を有する金属酸化物薄膜層を形成させることにより製造される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 最外層は光触媒活性を有する無機薄膜層であり、基材と最外層の光触媒活性を有する無機薄膜層との間に少なくとも一層の導電性無機薄膜層を設けることを特徴とする防汚・電磁波シールド積層品。

【請求項2】 基材は、ガラスである請求項1に記載の防汚・電磁波シールド積層品。

【請求項3】 基材は、高分子材料である請求項1に記載の防汚・電磁波シールド積層品。

【請求項4】 導電性無機薄膜の表面抵抗が、 $10^3 \Omega$ /□以下の請求項1～3のいずれか1項に記載の防汚・電磁波シールド積層品。

【請求項5】 光触媒活性を有する無機薄膜層が、金属酸化物よりなる請求項1～4のいずれか1項に記載の防汚・電磁波シールド積層品。

【請求項6】 光触媒活性を有する無機薄膜層が、主としてアナターゼ型の結晶構造酸化チタンよりなる請求項1～5のいずれか1項に記載の防汚・電磁波シールドガラス積層品。

【請求項7】 導電性無機薄膜層が、金属酸化物あるいは必要に応じて金属をドーピングした金属酸化物よりなる請求項1～6のいずれか1項に記載の防汚・電磁波シールド積層品。

【請求項8】 導電性無機薄膜層が、周期表でIIB、IIIA、IIIB、IVA、IVBの中から一種以上選ばれる金属の酸化物よりなる請求項1～7のいずれか1項に記載の防汚・電磁波シールド積層品。

【請求項9】 導電性無機薄膜層が、Zn、Cd、In、Sn及びTiの中から一種以上選ばれる金属の酸化物よりなる請求項8に記載の防汚・電磁波シールド積層品。

【請求項10】 必要に応じてドーピングする金属が、周期表でIIB、IIIA、IIIB、IVA、IVB、VA、VB、VIAの中から一種以上選ばれる請求項7～9のいずれか1項に記載の防汚・電磁波シールド積層品。

【請求項11】 必要に応じてドーピングする金属が、Y、B、Al、Ga、In、Ti、Zr、Sn、Sb、Mo、Wの中から一種以上選ばれる請求項10に記載の防汚・電磁波シールド積層品。

【請求項12】 揮発若しくは昇華性を有し、且つ、化学反応により導電性の酸化物を形成する一種あるいは複数の金属化合物及び必要に応じてドーピングする金属の金属酸化物を、基材上に放出し、少なくとも一層の導電性金属酸化物薄膜層を形成させ、更に、揮発若しくは昇華性を有し、且つ、化学反応により光触媒活性を有する酸化物を形成する一種あるいは複数の金属化合物を放出し、最外層に光活性を有する金属酸化物薄膜層を形成させることを特徴とする請求項1～11のいずれか1項に記載の防汚・電磁波シールド積層品の製造方法。

【請求項13】 金属化合物を気体状媒体と同伴させて放出する請求項12に記載の防汚・電磁波シールド積層品の製造方法。

【請求項14】 化学反応が、大気中の化合物との化学反応によるものである請求項12又は請求項13に記載の防汚・電磁波シールド積層品の製造方法。

【請求項15】 金属化合物を放出する雰囲気が大気圧雰囲気である請求項12～14のいずれか1項に記載の防汚・電磁波シールド積層品の製造方法。

【請求項16】 酸化物を形成する金属化合物及び必要に応じてドーピングする金属の金属化合物が、アルキル化合物、アルケニル化合物、フェニルあるいはアルキルフェニル化合物、アルコキシド化合物、ハロゲン化合物、アセチルアセトネート化合物及びEDTA化合物の中から選ばれる請求項12～15のいずれか1項に記載の電磁波シールド積層品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、基材がガラスあるいはプラスチック等よりなり、防汚機能を有し、且つ電磁波シールド機能を備えた防汚・電磁波シールド積層品並びにその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年電磁波障害が問題に成りつつある。例えば、高度情報化社会の発達、マルチメディア社会の到来により、電子機器がオフィス、一般家庭に入りつつあるが、外部から進入してくる電磁波により、これら電子機器の誤作動を引き起こすケースが増えつつある。又、電子機器の企業、個人の情報は、その電子機器の電波を受信することにより情報・機密事項を盗聴することも可能と成っている。更に、高圧送電線付近ではそこから発生する電磁波により、その住民の健康障害を引き起こすことも懸念されており、又、医療現場では、携帯電話、レーザーメスより発生する電磁波が、心臓のペースメーカーを停止させる等の誤作動を引き起こすことも懸念されている。これらの電磁波障害を防止する為に、オフィス、一般家庭に於いて電磁波シールドする要望が高まりつつある。ビルあるいは一般住宅等を電磁波シールドする場合、ビルあるいは家屋の全面をシールドしなければ成らない。その理由は、少しの漏れは、そこから電磁波の出入りが有って機能を果たさない為である。全面電磁波シールドする場合、屋根材、床材、壁材は勿論のこと、更に採光部分としての窓材の電磁波シールドも必要である。屋根材、床材、壁材等を電磁波シールドする方法としては、ビルあるいは一般住宅に使用されている材料に、例えば金網等の導電性材料を張り付けるあるいは埋め込む方法で実施されている。しかしながら、これらの方法は、施工が複雑であると同時に何れにしても外観上その上に壁紙等で外装する必要がある為、壁紙等が電磁波シールド性を示し、それを張り付けるのみで電

磁波シールド材となることが、より好ましい。壁紙、その多くは高分子材料から形成されているが、この高分子材料を電磁波シールドする方法の一つとして、例えば、ITO（錫ドープ酸化インジウム）等の無機導電物質を高分子材料表面に形成させる方法が考えられるが、一般には、スパッタリング法等によりITO薄膜を形成させている。一方、窓材を電磁波シールドする方法としては、スパッタリング法等により無機導電薄膜である銀薄膜を形成させる等で実施されている。しかしながら、これらスパッタリング法等一般的な方法は、薄膜形成の為に、真空装置等の付帯設備が必要となり、大型投資が必要となるのみならず、薄膜形成速度が遅く生産性が悪い。従ってコスト高となる等の問題点をかかえている。これらを回避する為に、安価に導電薄膜を形成させることにより安価に提供できる電磁波シールド材料が要望されている。

【0003】更に、例えば、ビルあるいは一般住宅等の壁紙あるいは窓ガラス等は、大気中の油分付着により汚れて美観を損なう。この為、定期的にクリーニングすることによって美観を維持している。この為、クリーニングすることなく美観を維持することが望まれている。特に高層ビルではこのメンテナンスに大きな労力と経費を要している。もし、メンテナンスフリーの窓ガラスと成れば、大きな省力化及び経費削減につながることで期待は大きい。この様な状況の中、電磁波シールド性を示し、常に美観を維持できる壁紙あるいは窓ガラス等の材料が無く、又これら材料を安価に提供できる技術も無いのが現状である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、前記の如き状況に鑑み、低コストで製造でき、且つ汚れも防止でき、メンテナンスフリーとなり、実用性能にも優れた電磁波シールド積層品及びその製造方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】発明者らは、上記目的を満足する防汚・電磁波シールド品について鋭意検討を重ねた結果、最外層が防汚機能を有する酸化チタン等の光触媒活性を有する無機薄膜層、好ましくは金属酸化物薄膜層であり、基材とこの最外層の間に少なくとも一層の導電性の無機薄膜層、好ましくは導電性の金属酸化物薄膜層よりなる積層品とすることにより、密着性、長期耐久性等実用性能に優れた防汚機能及び電磁波シールド機能を備えた防汚・電磁波シールド積層品となることを見出し本発明を完成するに至った。本発明の積層品が実用性能に優れる理由は、次の理由による。即ち、基材が、特に無機材料である場合は、防汚機能を付与する薄膜層と電磁波シールド機能を付与する薄膜層が共に無機薄膜で形成され、又、基材も無機物質である為、相互の界面密着性が優れる。又、更に基材がガラスである場合

は、光触媒活性を有する無機薄膜層を金属酸化物薄膜とし、又、導電性の無機薄膜層を金属酸化物薄膜とした場合は、防汚機能を付与する薄膜層と電磁波シールド機能を付与する薄膜層が共に金属酸化物であると同時にガラスの主成分が酸化物であることにより相互の界面密着性がより優れ、更に全てが最終的に安定な金属酸化物である為に劣化せず、長期耐久性にも優れる。なお、基材が高分子材料である場合は、無機薄膜材料に有機性の官能基を含ませるあるいは無機薄膜材料を高温で吹き付ける等の方法によって無機薄膜材料を高分子材料表面に埋め込むこと等により無機薄膜材料と高分子材料との接合層を形成させることにより密着性を持たせ実用性能を付与することができる。

【0006】この積層品の製造方法として、光触媒活性を有する無機薄膜層及び導電性の無機薄膜層が共に金属酸化物である場合、まず、揮発若しくは昇華性を有し、且つ、化学反応により導電性の酸化物を形成する金属化合物を基材上に放出し、導電性金属酸化物薄膜層を形成させ、次いで、揮発若しくは昇華性を有し、且つ、化学反応により光触媒活性を有する酸化物を形成する金属化合物を放出し、最外層に光触媒活性を要する金属酸化物薄膜層を形成させることにより製造できる。この化学反応が、大気中の化合物、例えば水、酸素との化学反応であり、金属化合物を放出する雰囲気が大気圧雰囲気、即ち常圧で有れば、同じ無機薄膜を形成させるスパッタリング法と比較して真空にする必要がない。従って大型設備を必要としない。又、真空中で実施する場合に比較して基材上に吹き付けられる無機物質の濃度が高くなることにより無機薄膜形成速度が極めて速い。従って高速で無機薄膜を形成させることが出来、低コストで防汚・電磁波シールド積層品を製造することができるを見出し本発明を完成するに至った。

【0007】即ち、本発明は、最外層は光触媒活性を有する無機薄膜層、好ましくは金属酸化物よりなる無機薄膜層であり、基材と最外層の光触媒活性を有する無機薄膜層との間に少なくとも一層の導電性無機薄膜層、好ましくは金属酸化物よりなる無機薄膜層を設けることを特徴とする防汚・電磁波シールド積層品に関するものである。又、揮発若しくは昇華性を有し、且つ、化学反応、好ましくは大気中の化合物との反応により導電性の酸化物を形成する一種あるいは複数の金属化合物を、好ましくは窒素ガス等の気体状媒体と同伴させて、好ましくは大気圧雰囲気下で基材上に放出し、少なくとも一層の導電性金属酸化物薄膜層を形成させ、更に、揮発若しくは昇華性を有し、且つ、化学反応、好ましくは大気中の化合物との反応により光触媒活性を有する酸化物を形成する金属化合物を、好ましくは窒素ガス等の気体状媒体と同伴させて、好ましくは大気圧雰囲気下で放出し、最外層に光触媒活性を有する金属酸化物薄膜層を形成させることを特徴とする防汚・電磁波シールド積層

品の製造方法に関するものである。

【0008】以下本発明を詳しく説明する。まず、本発明積層品の構成要因を説明する。本発明の防汚・電磁波シールド積層品の基材は、特に限定されないが、ガラス、セラミックス、コンクリート等の無機材料及び一般に言われる高分子材料が上げられる。この中でもガラス、高分子材料は、ビルあるいは一般住宅等の防汚・電磁波シールドのニーズが高く、特に好ましい。ガラスは、一般にガラスと称されるものであれば特に限定されないが、その例としては、ソーダ石灰ガラス、カリガラス、鉛ガラス、硼珪酸ガラスあるいは珪酸ガラス等を挙げることができる。ガラス基材の形状は、板状、繊維状、ビーズ状等いずれの形状でも使用することが出来るが、この中でも特に電磁波シールドのニーズが高い板状、即ち板ガラスが好ましい。板ガラスの場合、その厚みは特に限定されないが、通常市販されている厚みのもの、即ち1mm以上の厚みのものを使用することができる。高分子材料は、一般に言われる有機の高分子材料であれば特に限定されない。又、合成高分子であっても天然高分子であっても良い。合成高分子としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系材料、ポリスチレン、ABS、AES、スチレン/共役二重結合単量体共重合体あるいはこれらの水添共重合体等のポリスチレン系材料、ポリメチルメタクリレート系材料、ポリカーボネート系材料、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンブチレートあるいはポリエチレンナフタレート等のポリエステル系材料、ポリフェニレンエーテル系材料、ポリアセタール系材料、ポリ塩化ビニル系材料、ポリ塩化ビニリデン系材料、ポリアミド系材料、ポリイミド系材料、ポリアクリロニトリル系材料、ポリ酢酸ビニル系材料、ポリメチルペンテン系材料等をあげることができる。更に例えばポリブタジエン等の共役ジエン系エラストマー、又、最近開発が進んでいるポリ乳酸等の脂肪族ポリエステル等の生分解性ポリマー等をあげることができる。これらの合成高分子は、個々の主要単量体の単独重合体であっても良いし、又、共重合体であっても良い。又、天然高分子としては、例えば、セルロース系材料等をあげることができる。その形状は、シート、フィルム、成形品、繊維、ビーズ等何れの形状も使用することができる。

【0009】最外層である防汚機能を有する光触媒活性を有する無機薄膜層は、光触媒活性、即ち、光エネルギーにより励起され、表面にある酸素や水と反応して活性酸素やヒドロキシラジカルを発生させその表面に付着した有機物を分解する作用を有する無機薄膜で有れば特に限定されないが、この様な作用を示す無機物質としては、例えば、酸化チタン、チタン酸ストロンチウム、酸化タングステン、酸化亜鉛、酸化錫、酸化ニオブ、硫化カドミウム等を挙げることができる。これらの中でも、金属酸化物は、上記の如く揮発若しくは昇華性を有

し、且つ、化学反応により酸化物を形成する金属化合物を基材上に放出する簡単な方法で無機薄膜を形成させることができる為好ましい。更に金属酸化物の中でも酸化チタン、特にアナターゼ型の結晶構造を有する酸化チタンは、光触媒活性が高く最も好ましい。これら金属酸化物薄膜の光触媒活性を促進させる為に、例えば白金、酸化ニッケル、酸化ルテニウム等の助触媒を混入させることもできる。光触媒活性を有する無機薄膜層の厚みは、通常、20 μ m以下、好ましくは10 μ m以下、更に好ましくは2 μ m以下である。一般に厚くなると無機薄膜層にクラック等を発生する等の欠陥を生じ易い傾向があり好ましくない。一般には20 μ m以下が好ましい。又、下限は、光触媒活性機能が発揮される範囲であれば特に限定されない。通常、0.01 μ m以上であることが好ましい。無機薄膜のミクロな形状は、表面積が大きい方、即ちポーラスな方が光触媒活性が大きく好ましいが、一方ではポーラスにすると表面硬度が低下し傷つき易くなる。両者を満足する形状が好ましい。

【0010】基材と最外層である光触媒活性を有する無機薄膜層との間に少なくとも一層設ける導電性無機薄膜層は、導電性を示す無機薄膜であれば特に限定されないが、この作用を示す無機物質としては、金、銀、銅等の金属類あるいは周期表でIIB、IIIA、IIIB、IVA、IVBの中から選ばれる単独あるいは2種以上の組み合わせの金属の酸化物等を挙げることができる。これらの中でも、特にZn、Cd、In、Sn及びTiの中から選ばれる単独あるいは2種以上の組み合わせは透明性及び導電性がよく好ましい。又、金属酸化物薄膜の導電性を向上させる為に、周期表でIIB、IIIA、IIIB、IVA、IVB、VA、VB、VIAの中から選ばれる単独あるいは2種以上の組み合わせの金属をドーピングすることもできる。これらの中でも、特にY、B、Al、Ga、In、Ti、Zr、Sn、Sb、Mo、W等の金属は、それを上記金属酸化物にドーピングすることによって導電性アップの効果が大きく好ましい。導電性を示す無機物質は、上述の如く金属類や金属酸化物が挙げられるが、これらの中でも、金属酸化物は、揮発若しくは昇華性を有し、且つ、化学反応により酸化物を形成する金属化合物を基材上に放出する簡単な方法で無機薄膜を形成させることができる為好ましい。

【0011】電磁波シールド性を示す為には、これら無機薄膜の表面抵抗は、10³ Ω /□以下であることが好ましい。更に10² Ω /□以下であることがより好ましい。又、本発明の最も大きな用途は、窓ガラスである。窓ガラスとして使用する場合、外の景色等が見えることが必要である。必ずしも透明である必要は無いが透明性に優れるものがより好ましい。上に挙げた導電物質の中でも、特に一般にITOと言われるSnをドーブした酸化インジウムやアルミニウムをドーブした酸化亜鉛

は、導電性、透明性にも優れ好ましい。

【0012】導電性無機薄膜層の厚みは、通常、20 μm以下、好ましくは10 μm以下、更に好ましくは2 μm以下である。一般に厚くなると導電性無機薄膜層にクラック等の欠陥を生じ易い傾向が有り好ましくない。一般には20 μm以下が好ましい。又、下限は、導電性機能が発揮される範囲であれば特に限定されない。通常、0.01 μm以上であることが好ましい。本発明の防汚・電磁波シールド積層品の透明性は、窓ガラスとして使用される時に特に必要となるが、この透明性は、光触媒活性を有する無機物質及び導電性無機物質の種類及び厚み等で決定される。透明性を示す一つの尺度である全光線透過率は、50%以上が好ましい。更に60%以上がより好ましい。

【0013】なお、本発明の防汚・電磁波シールド積層品は、最外層が光触媒活性を有する無機薄膜層であり、基材と最外層の光触媒活性を有する無機薄膜層との間に少なくとも一層の導電性無機薄膜層を設けたものであるが、例えば基材をソーダ石灰ガラスとし、このガラス上に直接アナターゼ型の酸化チタン等の光触媒活性を有する無機薄膜層を形成させた場合、ナトリウムが酸化チタンに移行してチタン酸ソーダを形成し、これが不純物となって酸化チタンの光触媒活性を低下してしまうが、本発明の積層品の場合は、ガラスと光触媒活性を示す酸化チタン層との間に導電性無機薄膜層を設けることになる。従って、結果として光触媒活性の低下を抑制できる大きな効果もある。又、基材を高分子材料とし、この高分子材料の上に直接アナターゼ型の酸化チタン等の光触媒活性を有する無機薄膜層を形成させた場合、光触媒活性は、光により有機物を分解する性格の特性である為、高分子材料そのものも分解してしまい、界面劣化により剥離する等の耐久性が劣る等の問題点が生ずるが、本発明の積層品の場合は、高分子材料と光触媒活性を示す酸化チタン層との間に導電性無機薄膜層を設けることになる。従って、結果として耐久性の低下を抑制できる大きな効果もある。

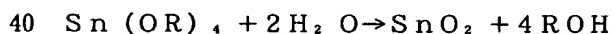
【0014】次に本発明の防汚・電磁波シールド積層品の製造方法について説明する。本発明の防汚・電磁波シールド積層品は、好ましくは、例えば、図1の如き設備を使用して、揮発若しくは昇華性を有し、且つ、化学反応、好ましくは大気中の化合物との反応により導電性の金属酸化物を形成する一種あるいは複数の金属化合物及び必要に応じて該金属酸化物にドーピングする金属の金属化合物を、必要に応じて加熱して、スリットより基材上に放出し、少なくとも一層の導電性金属酸化物薄膜層を形成させ、更に、揮発若しくは昇華性を有し、且つ、化学反応、好ましくは大気中の化合物との反応により光触媒活性を有する金属酸化物を形成する金属化合物を、必要に応じて加熱して、スリットより基材上に放出し、最外層に光触媒活性を有する無機金属酸化物薄膜層を形

成させることにより製造する。但し、本発明はこの方法に限定される訳ではない。例えば、導電性無機薄膜層を金、銀あるいは銅の如き金属を加熱して基材表面にスパッタリングする等の方法で製造することもできる。又、光触媒活性を示す無機薄膜層は、基材がガラス等の場合は、ソルゲル法、即ち、例えばテトラアルコキシチタンを触媒存在下加水分解したものを基材上に塗布し、例えば500℃レベルに焼成し、アナターゼ型の酸化チタン薄膜層を形成させる等の方法で製造することも出来る。

【0015】本発明の好ましい製造方法である、揮発若しくは昇華性を有し、且つ、化学反応により金属酸化物を形成する金属化合物及び必要に応じて該金属酸化物にドーピングする金属の金属化合物を、基材上に放出し、光触媒活性を有する金属酸化物及び導電性の金属酸化物を形成することにより防汚・電磁波シールド積層品を製造する場合、原材料である金属化合物は、スリット等より放出した時、雰囲気中存在する酸素、水分あるいは意図して存在させた化学物質と反応して部分的であっても良いが、主として金属酸化物を形成するものを使用する。通常は、触媒なしが好ましいが、触媒（例えば、揮発性の酸、アルカリ等）存在下、金属酸化物を形成するものであっても良い。

【0016】金属化合物が酸化物に化学反応する原理を分かりやすく説明する為に一例を示すと、例えば、金属化合物としてテトラアルコキシ錫を使用し、それを150℃に加熱揮発させ、窒素ガスを気体状媒体として、ガラス基材を500℃に加熱して、無触媒で大気中に放出すると、基材表面上で、大気中の水分と反応して下記に基づくと推定される反応により酸化錫を主体とする金属酸化物を形成する。あるいは、高分子材料の場合は、一般に耐熱性が低い為、基材を高温に加熱できない。この場合は、窒素ガスを気体状媒体として、スリットより放出するテトラアルコキシ錫の温度を500℃とする。こうすると放出されたテトラアルコキシ錫は、放出直後に大気中の水分と反応して下記に基づくと推定される反応により酸化錫を主体とする金属酸化物を形成する。この粒子が低温に設定された高分子材料に吹き付けられて金属酸化物を主体とする無機薄膜が形成される。

【0017】



この様な金属化合物は、それを揮発あるいは昇華させスリットから放出した際に、酸素あるいは水分その他等と反応して酸化物を形成するものであれば特に限定されない。その例として、光触媒活性機能を付与する場合、例えば、Ti、Sr、W、ZnあるいはSn等上記記載の金属のアルキル化合物、アルケニル化合物、フェニルあるいはアルキルフェニル化合物、アルコキシ化合物、ハロゲン化合物、アセチルアセトネート化合物あるいはEDTA化合物等が挙げられる。導電機能を付与する場合、例えば、Zn、Cd、In、SnあるいはTi等上

記記載の金属のアルキル化合物、アルケニル化合物、フェニルあるいはアルキルフェニル化合物、アルコキシド化合物、ハロゲン化合物、アセチルアセトネート化合物あるいはEDTA化合物等が挙げられる。又、導電性をアップする目的で金属酸化物に金属をドーピングする場合には、例えば、Y、B、Al、Ga、In、Ti、Zr、Sn、Sb、Mo、W等上記記載の金属のアルキル化合物、アルケニル化合物、フェニルあるいはアルキルフェニル化合物、アルコキシド化合物、ハロゲン化合物、アセチルアセトネート化合物あるいはEDTA化合物等が挙げられる。これらの金属化合物は、単独で使用する

こともできるし、又、同一の金属であっても複数の化合物を組み合わせ使用することもできる。
【0018】金属化合物を揮発あるいは昇華させてスリット等から放出する方法としては、気体状媒体と同伴して放出させることが好ましい。理由は、気体状媒体で同伴して放出させる方法は、金属化合物の放出量を一定量にコントロールできることによる。気体状媒体は、使用する金属化合物と反応するものでなければ、特に限定はされないが、その例として、窒素ガス、アルゴンガス等の不活性ガス、炭酸ガス、有機フッ素系ガス、あるいはヘキサン、ヘプタン等の有機物等が挙げられる。しかしながら、安全性、経済性の上から不活性ガスが好ましい。この中でも窒素ガスが経済性の面より最も好ましい。

【0019】本発明の防汚・電磁波シールド積層品の製造方法で最も好ましい方法は、金属化合物をスリット等より放出し、大気中の水分あるいは酸素等の化合物との化学反応で酸化物を形成させる方法であるが、この方法で実施する場合は、例えば、加熱槽中で金属化合物を酸素及び水分が存在しないかあるいは極めて少ない状態で揮発あるいは昇華する温度あるいはそれ以上に加熱し、更に酸素及び水分が存在しないかあるいは極めて少ない気体状媒体を導入して放出する。金属化合物中あるいは気体状媒体中の酸素及び水分が存在しないかあるいは極めて少なくするのは、放出する前に、装置内で金属酸化物へ反応し、詰まり等によるトラブルを防止する為である。しかしながら、使用する金属化合物の種類によっては、スリット等の吹き出し口から放出したのみでは、金属化合物の酸化物への反応速度が極めて遅い場合もある。この際は、気体状媒体中あるいは揮発層内に、装置内で詰まりを生じない程度に酸素、水分あるいは反応速度アップの為の触媒（例えば、揮発性の酸、アルカリ等）等を共存させることもある。放出する金属化合物は、一種であっても良いし、混合物であっても良い。混合して揮発させることもできるが、揮発させたものを混合した後、基材に吹き付けることもできる。

【0020】放出する金属化合物の温度は、一般に金属化合物が揮発する温度以上であれば特に限定されないが、一般には、100～500℃で実施することが多

い。基材温度は、特に限定されないが、ガラス等の無機材料の場合は、一般には、室温～800℃で実施することが多い。高分子材料の場合は、室温～300℃で実施することが多い。この温度設定はガラス基材との密着性を決定する重要な因子である。温度条件の設定は、大きく2つの方法がある。1つは、放出温度を基材温度より高くする方法。もう1つは、放出温度を基材温度より低くする方法である。前者は、金属化合物がスリットより放出された場合、放出直後に化学反応により金属酸化物の微粒子が形成され、この高温の金属酸化物の微粒子が基材上に積み重なる方式で無機薄膜が形成される。後者は、基材表面で化学反応により金属酸化物が形成され、更にその上に金属酸化物が生長することによって無機薄膜が形成される。一般に前者の方法は、高分子材料等基材の温度を高温にできず且つ基材が通常実施する温度で軟化する場合に使用する。この場合、高温の金属酸化物粒子を基材に吹き付けると、その粒子が持つ熱エネルギーにより基材表面が軟化して粒子が埋め込まれ、基材と無機粒子との間に粒子が埋め込まれることによる中間層が形成されて密着性は高いものとなる。後者の方法は、ガラス等基材の温度は高温にできるが、通常実施する温度では軟化せず金属酸化物粒子を基材に吹き付けても、その粒子が埋め込まれることのない場合に使用する。基材表面を核とした金属酸化物の生長による無機薄膜の形成は、基材と無機薄膜との密着性は高いものとなる。

【0021】金属化合物の吹き出し口と基材表面の距離は、通常50cm以下で実施する。金属化合物の吹き出し口の形状によっても異なるが、50cm以上では、金属化合物が有効に金属酸化物へ変換されないあるいは周辺部への拡散等により効率が悪い傾向がある。金属化合物を放出する雰囲気は、減圧下であっても良いし、常圧下あるいは加圧下であっても良い。しかしながら、高度な減圧下、例えば超真空下で実施すると、金属酸化物の生成速度が遅く、生産性に欠け好ましくない。加圧下で実施する金属酸化物の生成速度には問題ないが、加圧する為の設備が必要となり好ましい方向ではない。これに限定されるわけではないが、通常0.1～10atmで実施することが好ましい。しかしながら、一般的には、大気圧雰囲気下、即ち常圧で実施することが最も好ましい。工業的生産をする場合に大型の設備が必要でなく、且つ、金属酸化物の生成速度も実用化可能な範囲にある。

【0022】本発明は、形成する光触媒活性を有する無機薄膜及び導電性無機薄膜層は、各々一層であっても良いし多層であっても良い。又、最外層は、光触媒活性を有する無機薄膜、この最外層と基材との間に少なくとも一層の導電性無機薄膜は必要であるが、この中間、即ち、最外層の光触媒活性を有する無機薄膜と導電性無機薄膜との間あるいは導電性無機薄膜と基材の間にこれ以外の無機質の層あるいは有機質の層が存在することも可

能である。

【0023】本発明の最も好ましい防汚・電磁波シールド積層品の製造方法である金属化合物をスリット等より放出し、大気中の水分あるいは酸素等の化合物との化学反応で光触媒活性を有する金属酸化物薄膜及び導電性金属酸化物薄膜を形成させる方法は、両者共同一方法で異なる機能の金属酸化物薄膜を形成させることが出来る。例えば図1に類似した複数の設備を使用し、基材であるガラス板を移動させる等により連続的に逐次的に金属酸化物薄膜層を形成させることができ、工業的にも実施容易な方法である。この様にして本発明の積層品は、ガラスを基材とし、防汚・電磁波シールドガラスとして、例えば、ビル、マンション、一般家屋等の窓ガラス、テレビやプラズマディスプレイのブラウン管あるいは前面板等に使用することができる。又、繊維状のガラスは、例えば、これを不織布にする等によって断熱材兼シールド材として使用することも可能である。高分子材料を基材とし、防汚・電磁波シールド壁紙、テレビやプラズマディスプレイの前面板等に使用することができる。

【0024】

【実施例】次に実施例をあげて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、電磁波シールド性の評価方法は、アンリツ（株）スペクトラムアナライザーMS623A測定器、及びトラッキングジェネレータMH628A及び電波暗箱を用いて測定した。100×100mm角のサンプルを周波数100～1000MHzの範囲で測定した。

【0025】（実施例1）図1の乾燥窒素導入ライン、金属化合物加熱槽、スリット状吹き出し口よりなる設備を使用し、加熱槽にインジウムトリメチルアセチルアセテートとテトラエトキシ錫との混合物（モル比91.5/8.5）を仕込んだ。加熱槽を150℃に加熱、更に加熱配管及びスリットもヒーターにより同じ150℃に加熱し、吹き出し温度を150℃に設定した。吹き出しスリットの下、5cmの位置に、厚み5mmのガラス板（ソーダ石灰ガラス）をセット、500℃に加熱した。加熱槽に、乾燥窒素ガスを導入し、インジウムトリメチルアセチルアセテートとテトラエトキシ錫との混合物を大気圧雰囲気放出し、ガラス板表面に吹き付けた。ガラス板表面上で大気中の水と反応し、ガラス板表面に錫がドーブされた酸化インジウムの導電膜が生成した。この導電膜の厚みは、乾燥窒素ガス導入量及びガラス板の移動速度によってコントロールし、約0.5μmとした。この錫ドーブ酸化インジウム（ITO）透明導電膜の導電性を測定した結果、表面抵抗は、0.01Ω/□であった。次いで、同じ図1の設備を使用し、加熱槽にテトライソプロポキシチタネートを仕込んだ。加熱槽を120℃に加熱、更に加熱配管及びスリットもヒーターにより同じ120℃に加熱し、吹き出し温度を

120℃に設定した。吹き出しスリットの下、5cmの位置に、上記ITOよりなる導電膜を形成させたガラス板をセット、500℃に加熱した。加熱槽に、乾燥窒素ガスを導入し、テトライソプロポキシチタネートを大気圧雰囲気放出し、ITOよりなる導電膜表面に吹き付けた。導電膜表面上で大気中の水と反応し、この表面にアナターゼ型の結晶構造を主体とする透明な酸化チタン薄膜が生成した。この酸化チタン薄膜の厚みは、乾燥窒素ガス導入量及びガラス板の移動速度によってコントロールし、約0.5μmとした。このITO導電薄膜/酸化チタン薄膜/ガラス積層品の相互の密着性は、極めて良好であった。即ちこの積層品をカッターナイフで傷をつけても界面剥離することがなかった。又、この積層品の電磁波シールドの評価の結果は、800MHzの減衰値で約50dBであった。このサンプルに約1μ程度のサラダオイルを塗布し、ブラックライトで48時間照射した所、照射面のサラダオイルは100%分解・消失し、良好な光触媒作用を示した。一方、ガラスのみでは、全く電磁波シールド性は示さず、又、同じサラダオイル分解評価をしても、全く分解しなかった。

【0026】（実施例2）図1の乾燥窒素導入ライン、金属化合物加熱槽、スリット状吹き出し口よりなる設備を使用し、加熱槽にインジウムトリメチルアセチルアセテートとテトラエトキシ錫との混合物（モル比91.5/8.5）を仕込んだ。加熱槽を150℃に加熱、更に加熱配管及びスリットはヒーターにより500℃に加熱し、吹き出し温度を500℃に設定した。吹き出しスリットの下、5cmの位置に、厚み3mmの亚克力板をセット、80℃に加熱した。加熱槽に、乾燥窒素ガスを導入し、インジウムトリメチルアセチルアセテートとテトラエトキシ錫との混合物を大気圧雰囲気放出し、ガラス板表面に吹き付けた。スリット放出直後、大気中の水と反応し、錫がドーブされた酸化インジウムからなる金属酸化物粒子が生成し、この粒子が亚克力板表面に吹き付けられることにより、亚克力板表面に錫ドーブ酸化インジウムの金属酸化物を主体とする導電性無機薄膜を形成した。この導電膜の厚みは、乾燥窒素ガス導入量及び亚克力板の移動速度によってコントロールし、約0.5μmとした。この錫ドーブ酸化インジウム（ITO）透明導電膜の導電性を測定した結果、表面抵抗は、0.01Ω/□であった。次いで、同じ図1の設備を使用し、加熱槽にテトライソプロポキシチタネートを仕込んだ。加熱槽を120℃に加熱、更に加熱配管及びスリットはヒーターにより500℃に加熱し、吹き出し温度を500℃に設定した。吹き出しスリットの下、5cmの位置に、上記ITOよりなる導電膜を形成させた亚克力板をセット、80℃に加熱した。加熱槽に、乾燥窒素ガスを導入し、テトライソプロポキシチタネートを大気圧雰囲気放出し、ITOよりなる導電膜表面に吹き付けた。導電膜表面上で大気中の水と

反応し、この表面にアナターゼ型の結晶構造を主体とする透明な酸化チタン薄膜が生成した。この酸化チタン薄膜の厚みは、乾燥窒素ガス導入量及びガラス板の移動速度によってコントロールし、約 $0.5\mu\text{m}$ とした。このITO導電薄膜/酸化チタン薄膜/アクリル板積層品の相互の密着性は、極めて良好であった。即ちこの積層品をカッターナイフで傷をつけても界面剥離することなかった。又、この積層品の電磁波シールドの評価の結果は、 800MHz の減衰値で約 50dB であった。このサンプルに約 1μ 程度のサラダオイルを塗布し、ブラックライトで48時間照射した所、照射面のサラダオイルは100%分解・消失し、良好な光触媒作用を示した。

【0027】

【発明の効果】本発明は最外層が酸化チタン等の光触媒活性を有する無機薄膜層、好ましくは金属酸化物薄膜層であり、基材とこの最外層の間に少なくとも一層の導電性の無機薄膜層、好ましくは導電性の金属酸化物薄膜層

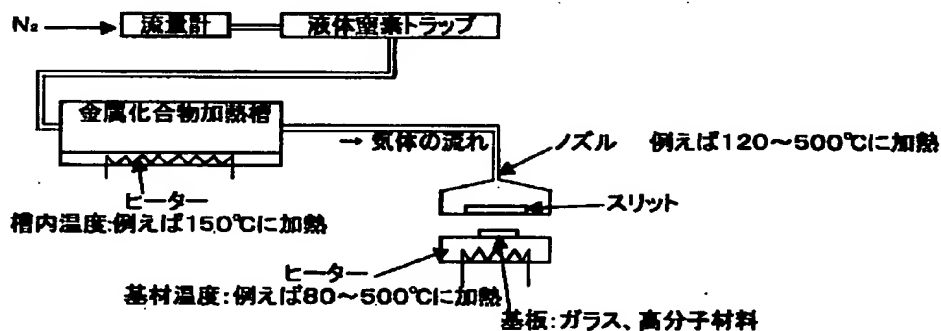
を積層することにより、密着性、長期耐久性等実用性能に優れた防汚機能及び電磁波シールド機能を備えた防汚・電磁波シールド積層品を提供することができる。又この積層品が、光触媒活性を有する無機薄膜層及び導電性の無機薄膜層が共に金属酸化物である場合、まず、揮発若しくは昇華性を有し、且つ、化学反応により導電性の酸化物を形成する金属化合物を基材上に放出し、導電性金属酸化物薄膜層を形成させ、次いで、揮発若しくは昇華性を有し、且つ、化学反応により光触媒活性を有する酸化物を形成する金属化合物を放出し、最外層に光触媒活性を要する金属酸化物薄膜層を形成させることにより製造できる。この製造方法は、高速で無機薄膜を形成させることが出来るので、低コストで上記積層品を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】基板上に無機薄膜を形成する工程を説明する図である。

【図1】

図1



フロントページの続き

Fターム(参考) 4F100 AA01A AA01C AA17A AA21A
AA21C AA25C AA28C AA33
AA33C AB09C AB12C AB19C
AB20C AB21C AB22C AB33A
AB33C AG00 AG00B AK01B
AR00C AT00B BA03 BA07
BA10A BA10B EH66 EJ81
GB41 JA11A JD08 JD20C
JG01C JG04C JL06 JL08A
YY00C
4K030 AA11 BA01 BA02 BA08 BA11
BA12 BA15 BA16 BA18 BA20
BA22 BA26 BA42 BA45 BA46
BA47 BA53 BA54 BA55 BA56
BA57 BB13 CA06 CA07 EA01
FA10 LA01 LA11
5E321 AA43 AA44 BB23 GG05 GH10